# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003449

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-091853

Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月26日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-091853

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

人

JP2004-091853

出 願
Applicant(s):

中国電力株式会社三菱重工業株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 4月15日





【書類名】

【整理番号】

【提出日】

【あて先】

【発明者】

【住所又は居所】

【氏名】

【発明者】

【住所又は居所】

【氏名】

【発明者】 【住所又は居所】

【氏名】

【特許出願人】

【識別番号】

【氏名又は名称】 【特許出願人】

【識別番号】

【氏名又は名称】

【代理人】

【識別番号】

【氏名又は名称】

【代表者】

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 【納付金額】

【提出物件の目録】

【物件名】

【物件名】

【物件名】

特許願

CD031106

平成16年 3月26日

特許庁長官殿

広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内

角谷 貢

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広

島研究所内

清木 義夫

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社 長崎造船

所内 常岡 晋

000211307

中国電力株式会社

000006208

三菱重工業株式会社

110000176

一色国際特許業務法人

一色 健輔

211868

21,000円

特許請求の範囲 1

明細書 1 【物件名】 図面 1 要約書 1

# 【書類名】特許請求の範囲

#### 【請求項1】

石炭焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させ、二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素及び二酸化硫黄を凝縮または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を凝縮または固化させて前記排ガスから分離する第1の装置と、

窒素酸化物及び硫黄酸化物を分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸 化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化 させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸 化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する第2の装置と、

を備えることを特徴とする排ガスの処理システム。

#### 【請求項2】

請求項1に記載の排ガスの処理システムであって、

前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記有害ガス成分に含まれる前記冷却媒体については気化させるが前記有害ガス成分については気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分から前記冷却媒体を分離する装置を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

#### 【請求項3】

請求項1または2に記載の排ガスの処理システムであって、

前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄酸化物は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離する装置を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

#### 【請求項4】

LNG焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素を凝縮または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を凝縮または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第1の装置と、

窒素酸化物及を分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する第2の装置と、

を備えることを特徴とする排ガスの処理システム。

#### 【請求項5】

請求項4に記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記第1の装置により固化された前記二酸化窒素を固液分離装置に導くことにより、前記二酸化窒素に混在している前記冷却媒体を分離する装置を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

#### 【請求項6】

請求項5に記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離する装置を含むこと、を特徴とする排ガスの処理システム。

#### 【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこと、

特徴とする排ガスの処理システム。

#### 【請求項8】

ページ: 2/E

請求項1~7のいずれかに記載の排ガスの処理システムであって、

前記第2の装置による前記二酸化炭素の前記冷却固化は、前記二酸化炭素を含んだガスを、前記耐圧容器内に設けられ内部に冷媒が流通される冷媒流通管の外面に接触させることにより行われること、

を特徴とする排ガスの処理システム。

# 【請求項9】

請求項1~8のいずれかに記載の二酸化炭素の分離方法であって、 前記冷媒流通管は蛇行させて設けられていること、 を特徴とする排ガスの処理システム。

#### 【書類名】明細書

【発明の名称】排ガスの処理システム

### 【技術分野】

### [0001]

本発明は、排ガスの処理システムに関し、とくに石炭焚きボイラやLNG焚きボイラ等から排出される排ガスに含まれる有害ガス成分を効率よく除去し、かつ、二酸化炭素を効率よく回収するための技術に関する。

#### 【背景技術】

#### [0002]

発電所や化学プラント等における石炭焚きボイラ等から排出される排ガス中に含まれる 硫黄酸化物、窒素酸化物等の有害ガス成分は、例えば、湿式脱硫処理装置や脱硝触媒によ る脱硝処理装置等を用いて分離・除去されている。また、より効率の高い有害ガス成分の 分離・除去方法として、活性炭を用いる、いわゆる物理吸着法が知られている。

#### [0003]

他方、昨今では大気中の二酸化炭素量( $CO_2$ )が増加し、温室効果と呼ばれている大気温度の上昇との関係が問題となってきている。二酸化炭素発生量の増加の原因は、化石燃料の燃焼により生ずるものが大半である。このため、発電所や製鉄所、各種化学プラント等においては、環境面から排ガス中に含まれる二酸化炭素をなるべく大気中に排出させないようにすることが求められている。

【特許文献1】特開2000-317302号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0004]

このように、石炭焚きボイラやLNG焚きボイラから排出される排ガスの処理に関しては、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を効率よく除去するとともに、二酸化炭素についても効率よく回収する必要があり、有害ガス成分の除去と二酸化炭素の回収とを一連の処理として効率よく連続的に行うことができる排ガスの処理システムが必要とされている。

#### [0005]

この発明はこのような背景に鑑みてなされたもので、石炭焚きボイラやLNG焚きボイラから排出される排ガスから有害ガス成分を効率よく除去し、かつ、二酸化炭素を効率よく回収することができる排ガスの処理システムを提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### [0006]

上記目的を達成するための本発明の請求項1に記載の発明は、排ガスの処理システムであって、石炭焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させ、二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素及び二酸化硫黄を凝縮または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を凝縮または固化させて前記排ガスから分離する第1の装置と、窒素酸化物及び硫黄酸化物を分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する第2の装置と、を備えることとする。

#### [0007]

このように本発明では第1の装置において石炭焚きボイラから排出される有害ガス成分を含んだ排ガスを、二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素及び二酸化硫黄を凝縮または固化させる温度に冷却することにより、排ガスに含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を凝縮または固化させて分離するようにしている。このため第1の装置では排ガスに含まれる二酸化炭素については分離されず、排ガス中に二酸化炭素が残留することとなり、第2の装置において確実に二酸化炭素を回収することができる。また第2の装置によれば、二酸

化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器内で行うことができる。また本発明の排ガス処理シ ステムによれば単純な装置で排ガスから二酸化炭素を分離することができ、低コストで効 率よく確実に排ガスから二酸化炭素を回収する仕組みを実現できる。また特別な液化装置 を用いることなく、二酸化炭素を運搬や貯留に便利な液体として排出することができる。 従って本発明の排ガス処理システムによれば、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分 を含んだ排ガスについて、有害ガス成分を除去しつつ二酸化炭素を効率よく確実に回収す ることができる。

#### [0008]

本発明のうち請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の排ガスの処理システムであっ て、記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記有害ガス成 分に含まれる前記冷却媒体については気化させるが前記有害ガス成分については気化させ ない温度に昇温することにより前記有害ガス成分から前記冷却媒体を分離する装置を含む こととする。

これにより前記有害ガス成分から確実に冷却媒体を回収することが可能となり、これに より冷却媒体を有効に利用することができる。

#### [0009]

本発明のうち請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の排ガスの処理システ ムであって、前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄 酸化物は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス 成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離する装置を含むこととする。

これにより前記有害ガス成分に含まれる窒素酸化物を排ガスから分離することができ、 前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離することができる。

#### $[0\ 0\ 1\ 0\ ]$

本発明のうち請求項4に記載の発明は、LNG焚きボイラから排出される排ガスを冷却 媒体に流通させて二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素を凝縮または固化させる温度に 冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を凝縮または固 化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第1の装置と、窒素酸化物及を分離した 後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密 閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することに よる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭 素を前記耐圧容器の外に排出する第2の装置と、を備えることとする。

#### [0011]

このように本発明では第1の装置においてLNG焚きボイラから排出される排ガスを二 酸化炭素を固化させないが二酸化窒素を凝縮または固化させる第1の温度に冷却すること により窒素酸化物を凝縮または固化させるようにしている。このため、第1の装置では排 ガスに含まれる二酸化炭素については分離されず、排ガスに二酸化炭素が残留することと なり、第2の装置において効率よく確実に二酸化炭素を回収することができる。また第2 の装置によれば二酸化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器内で行うことができる。また本 発明の排ガス処理システムによれば単純な装置で排ガスから二酸化炭素を分離することが でき、低コストで効率よく確実に排ガスから二酸化炭素を回収する仕組みを実現すること ができる。また特別な液化装置を用いることなく、二酸化炭素を運搬や貯留に便利な液体 として排出することができる。従って本発明の排ガス処理システムによれば、窒素酸化物 等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、有害ガス成分を除去しつつ二酸化炭素を効率 よく回収することができる。

#### [0012]

本発明のうち請求項5に記載の発明は、請求項5に記載の排ガスの処理システムにおい 前記第1の装置により固化された前記二酸化窒素を固液分離装置に導くことにより 、前記二酸化窒素に混在している前記冷却媒体を分離する装置を含むこととする。

これにより前記有害ガス成分とこれに混在する前記冷却媒体とを効率よく確実に分離す ることができる。

### [0013]

本発明のうち請求項6に記載の発明は、請求項6に記載の排ガスの処理システムにおいて、 前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離する装置を含むこととする。

これにより前記冷却媒体を効率よく回収することが可能となり、冷却媒体が有効に利用されることとなる。

#### [0014]

本発明のうち請求項7に記載の発明は、請求項1~7のいずれかに記載の排ガスの処理 システムにおいて、前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トル エン、エチルベンゼンのいずれかを含むこととする。

凝縮又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するためには、上記冷却媒体として有害ガス成分を凝縮又は固化させる温度においても冷却媒体自身が固化してしまわない性質であることが要求される。また冷却媒体によって効率よく有害ガス成分を凝縮または固化させるべく、冷却媒体としては有害ガス成分を吸収しやすい性質であることが求められる。さらに排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するために、上記冷却媒体は二酸化炭素を吸収しにくい性質であることも必要である。ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンは、いずれもこのような条件を満たしている。

#### [0015]

本発明のうち請求項8に記載の発明は、請求項 $1\sim7$ のいずれかに記載の排ガスの処理システムであって、前記第2の装置による前記二酸化炭素の前記冷却固化は、前記二酸化炭素を含んだガスを、前記耐圧容器内に設けられ内部に冷媒が流通される冷媒流通管に接触させることにより行われることとする。

このようにすることで、ドライアイスは冷媒流通管の外面に析出することとなり、伝熱管の管路が閉塞されることもなく、連続運転や自動運転を容易に実施することができる。

#### [0016]

本発明のうち請求項9に記載の発明は、請求項1~8のいずれかに記載の二酸化炭素の分離方法であって、前記冷媒流通管は蛇行させて設けられていることとする。

このように冷媒流通管を蛇行させて設けることで、ガスと冷媒流通管の接触面積を十分に確保することができ、二酸化炭素を効率よく固化させることができる。

#### 【発明の効果】

#### [0017]

本発明によれば、石炭焚きボイラやLNG焚きボイラ等から排出される有害ガス成分を含んだ排ガスから、有害ガス成分を効率よく除去し、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく確実に回収することができる。

# 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0018]

以下、本発明の実施形態につき図面とともに詳細に説明する。

#### [0019]

#### <<実施例1>>

図1に実施例1として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示している。この排ガス処理システムによれば、発電所や化学プラント等における、石炭焚きボイラ・重油焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく確実に除去するとともに、排ガスに含まれる二酸化炭素( $CO_2$ )を効率よく確実に回収することができる。

#### [0020]

本実施例の排ガス処理システムは、まず前プロセスとして、排ガス発生源10から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスを、熱交換器11及び凝縮機(コンデンサ)13に収容される工業用水に導入することにより室温程度に冷却する

。次に第1のプロセスとして室温程度に冷却された排ガスを、脱水塔17において二酸化炭素を固化させない第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる水分、窒素酸化物、及び硫黄酸化物を凝縮または固化させて、これらを排ガスから分離する。さらに第2のプロセスとして、水分、窒素酸化物、及び硫黄酸化物を分離した前記排ガスを二酸化炭素分離装置30に導入し、ここで排ガス中に含まれている二酸化炭素を冷却固化させて分離するとともに、分離した二酸化炭素を液化して排出する。

#### [0021]

上記第1のプロセスにおいて分離される有害ガス成分には、上記冷却媒体が混在しているが、本システムでは、冷却媒体及び有害ガス成分の気化温度差を利用する蒸発法により有害ガス成分から冷却媒体を分離して回収し、回収した冷却媒体を再び冷却媒体として循環させて用いることで冷却媒体の有効利用を図っている。なお、蒸発法では加熱エネルギーが必要であるが、冷却媒体として沸点の低いものを採用することによって加熱エネルギーを削減することができる。

#### [0022]

上記第2のプロセスにおいて排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するためには、水分や有害ガス成分を凝縮もしくは固化させる際に、二酸化炭素が凝縮又は固化してしまわないようにすることが必要である。ここで二酸化炭素は-78.5 C以下で気相から固相に直接凝固してドライアイスとなる。そこで二酸化炭素を固化させてしまわないよう、冷却媒体の温度は-78.5 Cよりも高温とする。

#### [0023]

上記第1のプロセスにおいて、凝縮又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するためには、上記冷却媒体は有害ガス成分を凝縮又は固化させる温度においても固化しない性質であることが必要である。また有害ガス成分を効率よく凝縮または固化させるべく、上記冷却媒体は有害ガス成分を吸収しやすい性質を有している必要がある。さらに、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく上記第2のプロセスで回収すべく、上記冷却媒体には二酸化炭素が溶けにくい性質である必要がある。

#### [0024]

これらの要求を満たす物質としては、例えばジメチルエーテル(以下、DMEと称する)(凝固点:-141.5  $\mathbb C$ 、沸点:-24.9  $\mathbb C$ )、無機塩類(塩化ナトリウム、塩化カリウム等)、臭素化合物(臭化リチウム、臭化ブロム等)、エーテル類(ジメチルエーテル、メチルエーテル等)、アルコール類(メタノール、エタノール等)、シリコンオイル類、パラフィン系炭化水素(プロパン、正ブタン等)、オレフィン系炭化水素、トルエン、エチルベンゼン、等がある。なお、冷却媒体から凝縮もしくは固化した有害ガス成分を分離するためには、冷却媒体と有害ガス成分との沸点差が大きい方が有利である。このような観点から、上記冷媒としてはエーテル類、アルコール類が好適である。

#### [0025]

図 2 は二酸化炭素濃度が 10%の模擬ガスを DMEに流通させた場合における、模擬ガス中の二酸化炭素の濃度変化を示している。模擬ガス中の二酸化炭素の濃度は、模擬ガスの DMEへの流通開始時は模擬ガスが DMEに溶け込むために一時的に低下するが、その後は時間とともに次第に DMEに流通させる前の濃度(10%)に近づく。これは DME中の二酸化炭素が飽和状態になるとそれ以上 DME中に二酸化炭素が溶けにくくなるからであると考えられる。なお、 DME が窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を吸収しやすいことを確認するために、本発明者らは有害ガス成分を含んだ模擬ガス(二酸化窒素:60ppm、二酸化硫黄:80ppm、アンモニア:10ppm)を DME中に流通させる試験を行った。その結果、流通開始後、1時間ほどで模擬ガス中の有害ガス成分が全て1ppm以下になることが確認された。

#### [0026]

次にこの排ガスの処理システムの具体的な処理プロセスについて順に説明する。

まず前プロセスにおいて、石炭焚きボイラや重油焚きボイラ等の排ガス発生源10から 排出される、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含む排ガスが、熱交換器11に 導入される。熱交換器11には海水ポンプ12によって供給される海水(25℃)、及び 、冷凍器40から循環供給されるエチレングリコール等の冷媒が導かれている。排ガス発 生源10から導かれる排ガス(55C)は、熱交換器11を通過することにより上記海水 及び冷媒によって室温程度に冷却される。

#### [0027]

冷却された排ガスは、次に凝縮器(コンデンサ)13に導かれる。凝縮器13において 、排ガスは当該凝縮器13に収容されている工業用水に導入される。これにより当該排ガ スに含まれている水分、有害ガス成分、煤塵等が除去される。排ガスから除去された水分 、有害ガス成分、煤塵等を含んだ凝縮水は、排水槽14に貯留された後、排水ポンプ15 により排水処理装置50に導かれる。そして凝縮器13を通過した排ガスは、排ガスファ ン16によって脱水塔17へと導かれる。なお、凝縮器13における工業用水との熱交換 により排ガスは室温程度から5℃にまで冷却される。

#### [0028]

脱水塔17では、排ガスについて脱水(除湿)及び有害ガス成分の除去が行われる。な お、排ガス中の水分を脱水することで、後に行われる排ガス中の二酸化炭素の回収プロセ スにおいて、二酸化炭素を効率よく回収することができる。

#### [0029]

脱水塔17において、排ガスは脱水塔17の下方側から導入される。脱水塔17に導入 された排ガス(5℃)は、脱水塔17内に満たされているDME(例えば、−90℃)に バブリング方式により流通される。そしてDMEと熱交換することにより排ガスは例えば - 78℃に冷却される。ここで- 78℃では、排ガス中の水分や有害ガス成分(二酸化窒 素(融点:-9℃、沸点:21℃)、二酸化硫黄(融点:-75.5℃、沸点:-10℃ )については凝縮もしくは固化するが、二酸化炭素(凝固点(昇華点):- 7 8 . 5 ℃) は固化(凝固)しない。このため、水分や二酸化窒素及び二酸化硫黄等の有害ガス成分に ついては凝縮または固化して排ガスから分離されるが、二酸化炭素は気体のまま排ガス中 に残留する。なお、脱水塔17の上方に浮上してくる二酸化炭素を含んだ排ガス (-79 ℃)はリバーシブル熱交換器23に導かれる。

#### [0030]

脱水塔17内のDMEは、DME冷却塔18から循環的に供給される。DME冷却塔1 8には、冷凍機40で冷却された冷媒(液体窒素)が、循環ポンプ19により循環的に供 給される。DME冷却塔18において、DMEは前記冷媒と熱交換することにより冷却さ れる。

#### [0031]

脱水塔17において排ガスが流通されたDMEは、DME分離塔20へと導かれる。こ のDMEは凝縮または固化した水分及び有害ガス成分を含んでいる。DME分離塔20に 導かれたDMEはここで海水と間接的に熱交換されて-20℃に昇温される。ここでこの 温度では、水分及び有害ガス成分は液体または固体であり、DME (凝固点:-141. 5 °C、沸点: -24.9°C) は気体である。このため、DMEはDME分離塔20の上方 に浮上して他成分と分離される。浮上したDMEは、DME分離塔20の上方から回収さ れ、DME冷却塔18に導かれた後、さらに脱水塔17に導かれる。DMEはこのように して循環させて再利用され、これにより系全体として冷却媒体が効率よく利用されること になる。

#### [0032]

次にDME分離塔20内に残留した水分(液体または固体)及び有害ガス成分は、輸送 ポンプ21により成分分離塔22に導かれる。ここで水分及び有害ガス成分は、海水と間 接的に熱交換されて5℃に昇温する。この温度で水分(融点0℃、沸点100℃)及び二 酸化窒素(融点−9℃、沸点21℃)は液体となり、二酸化硫黄(融点−75.5℃、沸 点−10℃)は気体となる。昇温されて気体となった二酸化硫黄は成分分離塔22の上方 から排出された後、熱交換器11へと導かれ、排ガス発生源10から導かれる排ガス(5 5℃)を冷却するための冷媒として利用される。このように二酸化硫黄が冷媒として利用

されることで、系全体としてのエネルギー消費量が抑えられることになる。

#### [0033]

冷媒として利用された後の排ガスは、熱交換器 1 1 で熱交換されて 4 5 ℃に昇温され、 その後は煙突 5 1 に導かれて系外に排出される。また成分分離塔 2 2 内に残留する二酸化 硫黄以外の凝縮水や二酸化窒素等の有害ガス成分は、排水処理装置 5 0 に導かれる。

#### [0034]

一方、脱水塔 17 からリバーシブル熱交換器 23 に導かれた排ガス  $(-79 \degree)$  は、ここで冷却された後、二酸化炭素分離装置 30 に導かれる。二酸化炭素分離装置 30 は、排ガス中に含まれている二酸化炭素を分離するとともに分離した二酸化炭素を液化して排出する。二酸化炭素分離装置 30 の詳細な構成及び機能については後述する。

#### [0035]

液化されて排出された二酸化炭素は液化炭酸貯槽 27 に送られて貯留される。一方、二酸化炭素分離装置 30 において二酸化炭素が分離された後の排ガス(-135  $\mathbb C$ )は、リバーシブル熱交換器 23 に導入されて冷媒として用いられた後、熱交換器 11 に導かれる。排ガスは熱交換器 11 において再び冷媒として利用された後、煙突 51 から系外に大気放出される。ここでこの大気放出は、系内での排ガスの蓄積を緩和するためにその一部を系外に逃がすものである。従って放出される排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度は非常に低い。

#### [0036]

ところで、上述した冷凍機 40 は、冷媒としての液体窒素(融点:-210 °C)を冷却する。冷凍機 40 は、例えば電気エネルギー等のエネルギーによって繰り返し圧縮・膨張させることにより液体窒素を冷却する。冷却された液体窒素は、熱交換器 11 に循環されるエチレングリコールの冷却や、DM E 冷却塔 18、ドライアイスサブリメータ 24 などに循環される当該液体窒素とは別系統で流通される液体窒素等の冷媒の冷却に用いられる。冷凍機 40 は、タービン式の圧縮機 41、循環窒素圧縮機 42、冷媒を膨張させて低温を得る冷凍装置 43、冷媒である液体窒素とエチレングリコールや別系統で流通される液体窒素とを熱交換させる熱交換器 44、等を備える。

#### [0037]

以上に説明したように、本実施例の排ガス処理システムにあっては、石炭焚きボイラ・重油焚きボイラ等から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去することができる。また、このように水分や有害ガス成分を効率よく除去しつつ、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収することができる。

#### [0038]

ところで、以上の説明では、排ガスからの除去対象となる有害ガスが、二酸化窒素及び二酸化硫黄である場合について説明したが、例えば、一酸化炭素、一酸化窒素等の他の窒素酸化物(NOx)、一酸化硫黄等の他の硫黄酸化物(SOx)、フッ化水素などのハロゲン化合物等、他の有害ガス成分についても、上記の冷却媒体を適切に選択することによって、本実施例と同様の仕組みを適用することができる。

#### [0039]

# ==二酸化炭素分離装置30==

二酸化炭素分離装置30の構成及び機能について詳述する。図3は本発明の一実施形態として説明する二酸化炭素分離装置30の概略的な構成である。本図において、耐圧容器310は縦・横・高さがそれぞれ数m程度の略直方体形状の金属製(例えばステンレス)の容器である。耐圧容器310の上面所定位置には、リバーシブル熱交換器23から導かれた排ガスを流入させるガス流入口321が設けられている。一方、耐圧容器310の下面所定位置には、排ガス中に含まれる二酸化炭素以外の成分を耐圧容器310の外部に排出するガス排出口322が設けられている。さらに耐圧容器310の下面所定位置には、上記ガス排出口322とは別に、耐圧容器310の底に溜まる液化した二酸化炭素を排出するための液体排出口323が設けられている。なお、ガス流入口321から流入した排

ガスを耐圧容器310内に所定時間以上滞在させるべく、ガス排出口322はガス流入口 321から所定距離だけ離間させた位置に設けられている。

### [0040]

ガス流入口321に連結する配管(ガス流入管31)には、排ガスの流入量を調節する 制御バルブ341が設けられている。またガス排出口322に連結する配管(ガス排出管 32)には、排ガスの流出量を調節する制御バルブ342が設けられている。また液体排 出口323に連結する配管(液体排出管33)には、排出させる液体の二酸化炭素の量を 調節する制御バルブ343が設けられている。これら制御バルブ341,342,343 の全てを閉じることにより耐圧容器310内は完全に密閉された状態となる。

#### $[0\ 0\ 4\ 1]$

耐圧容器310の内部には、冷媒である液体窒素(N2)を流通させる金属製(例えば 銅もしくはステンレス)の冷媒流通管(冷却器)12が配管されている。なお、上記冷媒 となる液体窒素は冷凍機40から供給される。冷媒流通管312の上流には、冷媒の流量 を制御する制御バルブ344が設けられている。冷媒流通管312は、耐圧容器310の 内部に流通させる排ガスとの間の接触面積を十分に確保すべく、耐圧容器310の内部に おいて2本に分岐させている。冷媒流通管312は耐圧容器1の内部で蛇行させてあり、 これによってもガスとの間の接触面積が十分に確保されるようにしている。

#### [0042]

耐圧容器310の壁面には伝熱管(伝熱器)13が埋設されている。伝熱管313の上 流には伝熱管313に流通させる熱媒体の流量を制御する制御バルブ345が設けられて いる。上記熱媒体は例えば水であり、熱媒体は熱源314から伝熱管313に輸送されて くる。なお、冷凍機40から循環されている冷媒を上記熱媒体として用いることで、系全 体としてのエネルギーの有効利用が図られる。また伝熱管313は耐圧容器310の壁面 に埋設するのではなく、耐圧容器310の内部に設けるようにしてもよい。また伝熱管3 13に代えて電熱式のヒータ(例えばシリコンゴムヒータ、フッ素樹脂ヒータ)を用いて もよい。

#### $[0\ 0\ 4\ 3\ ]$

耐圧容器310には、耐圧容器310内のガスの温度を計測するセンサ、冷媒流通管3 12表面の温度を計測するセンサ等、各種のセンサが設けられている。各センサの出力値 は、図示しない計測機器やコンピュータに入力され、オペレータによってモニタされてい る。また耐圧容器310の所定位置には図示しない小窓が設けられ、ここから耐圧容器3 10の内部の様子を目視できるようになっている。

#### [0044]

次に図4に示すプロセスフローとともに、上記二酸化炭素分離装置30を用いて行われ る、排ガス中に含まれる二酸化炭素を分離するプロセスについて説明する。なお、初期状 態では、制御バルブ341,342,343は全て閉じられているものとする(S401

#### [0045]

まず制御バルブ344を開き、冷媒流通管312への冷媒(液体窒素)の流通を開始す る(S402)。ここでは二酸化炭素は固化するが、窒素酸化物等の有害ガス成分につい ては液化しない温度に冷媒流通管312の表面の温度を低下させる。図5は二酸化炭素( 二酸化炭素)のT-P(温度-圧力)線図である。この図に示すように、二酸化炭素の昇 華点は1atmで-78.5℃である。従って1atmを前提とした場合、冷媒流通管3 12の表面温度は少なくとも-78.5℃以下とする。

#### [0046]

冷媒流通管312の表面温度が上記温度に達すると、次に制御バルブ341及び制御バ ルブ342を開いて制御バルブ341から二酸化炭素を分離しようとするガスを流入し、 耐圧容器310へのガスの流通を開始する(S403)。ここで耐圧容器310を流通す るガスは冷媒流通管312によって冷却され、ガス中に含まれる二酸化炭素が冷媒流通管 312の外面にドライアイス350として析出してくる(S404)。一方、耐圧容器3

10内に流入された排ガスは耐圧容器 310内を移動して制御バルブ 342から耐圧容器 310の外に排出される(S405)。

### [0047]

冷媒流通管 3 1 2 の表面に析出したドライアイス 3 5 0 の量が所定量に達したところで(S 4 0 6 : YES)、制御バルブ 3 4 1 及び制御バルブ 3 4 2 を閉じて耐圧容器 3 1 0 を密閉する(S 4 0 7)。また制御バルブ 3 4 4 を閉じて冷媒流通管 3 1 2 の冷媒(液体窒素)の流通を停止する(S 4 0 8)。なお、ドライアイス 3 5 0 の析出量が所定量に達したかどうかの判断は、例えば小窓から耐圧容器 3 1 0 内を目視したり、所定時間が経過しりしたことをもって行う。

#### [0048]

次に、制御バルブ345を開いて伝熱管313に熱媒体を流通させ(S409)、耐圧容器310内の温度を上昇させる。耐圧容器310内の温度上昇に伴い、冷媒流通管312の表面に析出していたドライアイス350が気化(昇華)し始める(S410)。一方、ドライアイス350が気化することによって耐圧容器310内の圧力は上昇する。ここで図3に示すように、二酸化炭素の三重点は、5.11atm/-56.6℃である。このため、ドライアイス350が気化して耐圧容器310内が三重点における温度及び圧力より高い温度及び圧力になると、耐圧容器310内の二酸化炭素の一部が凝縮し始め、凝縮により生じた液体の二酸化炭素が耐圧容器310の底に溜まり始める(S411)。

#### [0049]

次に冷媒流通管 3 1 2 の表面に析出しているドライアイス 3 5 0 が完全に気化もしくは液化したところで(S 4 1 1 : Y E S)制御バルブ 3 4 3 を開放する。これにより耐圧容器の底に溜まった二酸化炭素(液体)が耐圧容器 3 1 0 内圧によって液体排出口 3 2 3 から耐圧容器 3 1 0 の外に排出される(S 4 1 3)。なお、ドライアイス 3 5 0 が完全に気化もしくは液化したかどうかの判断は、例えば小窓からの耐圧容器 3 1 0 内の目視や所定時間が経過したことをもって行う。また液体排出口 3 2 3 に連結する液体排出管 3 3 内を二酸化炭素が液体の状態のまま保たれる圧力及び温度としておくことで、二酸化炭素を液体の状態に保ったまま耐圧容器 3 1 0 の外に排出することができる。

#### [0050]

以上に説明したように、本実施形態の二酸化炭素分離装置 30 によれば、ガス中に含まれる二酸化炭素を効率よく分離することができる。なお、制御バルブ 344 及び伝熱管 30 制御バルブ 345 を閉じ、再び 520 1 からのプロセスを繰り返すことにより、リバーシブル熱交換器 23 から次々に導かれてくる排ガスについて連続して二酸化炭素を分離することができる(5414:N0)。

#### [0051]

上記二酸化炭素分離装置30によれば、二酸化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器310内で行うことができる。また二酸化炭素分離装置30は、以上のように装置構成が単純であるので、低コストで実施することができる。また上記二酸化炭素分離装置30では、ドライアイス350を伝熱管(冷媒流通管312)の外面に析出させるようにしているため、伝熱管313の管路が閉塞されることもなく、連続運転や自動運転を実施し易い。また特別な液化装置を用いることなく、運搬や貯留に便利な液体の状態で二酸化炭素を排出することができる。

#### [0052]

なお、例えば、制御バルブ341~345をそれぞれ電磁バルブとするとともに、各電磁バルブを制御するための制御ラインをコンピュータに接続し、コンピュータのハードウエアや当該ハードウエアで動作する制御ソフトウエアにより上記電磁バルブを遠隔制御するようにしてもよい。また、上記各種センサの出力値に基づいて、上述したプロセスの全部又は一部を自動実行させるようにしてもよい。

#### [0053]

#### <<実施例2>>

図 6 に本発明の実施例 2 として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示してい

る。この排ガス処理システムによれば、発電所や化学プラント等における、LNG焚きボ イラ等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスに ついて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去するとともに、排ガス に含まれる二酸化炭素 (CO2) を効率よく回収することができる。

排ガス処理システムは、前プロセスとして、排ガス発生源10から排出される、窒素酸 化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスを、熱交換器11及び凝縮機(コンデンサ)13に 収容される工業用水に導入することにより室温程度に冷却する。次に第1のプロセスとし て、室温程度に冷却された排ガスを、脱水塔17において二酸化炭素を固化させない第1 の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる水分、窒素酸化物を凝縮または固化させ て、これらを排ガスから分離する。さらに第2のプロセスとして、水分及び窒素酸化物を 分離した前記排ガスを、二酸化炭素分離装置30に導入し、ここで排ガス中に含まれてい る二酸化炭素を冷却固化させて分離するとともに、分離した二酸化炭素を液化して排出す る。

#### [0055]

次にこの排ガスの処理システムの具体的な処理プロセスについて順に説明する。

まず前プロセスにおいて、LNG焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される、窒 素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスが、熱交換器11に導入される。熱交換器11 には、海水ポンプ12によって供給される海水(25℃)、及び、冷凍機40から循環さ れるエチレングリコール等の冷媒が導かれている。排ガス発生源10から導かれる排ガス (55℃)は、熱交換器11を通過することにより上記海水や冷媒によって室温程度に冷 却される。

### [0056]

冷却された排ガスは、次に凝縮器(コンデンサ)13に導かれる。凝縮器13において 、排ガスは当該凝縮器13に収容されている工業用水に導入される。これにより当該排ガ スに含まれている水分、有害ガス成分、煤塵等が除去される。排ガスから除去された水分 、有害ガス成分、煤塵等を含んだ凝縮水は、排水槽14に貯留された後、排水ポンプ15 により排水処理装置50に導かれる。そして凝縮器13を通過した排ガスは、排ガスファ ン16によって脱水塔17へと導かれる。なお、凝縮器13における工業用水との熱交換 により排ガスは室温程度から5℃にまで冷却される。

#### [0057]

脱水塔17では、排ガスについて脱水(除湿)及び有害ガス成分の除去が行われる。な お、排ガス中の水分を脱水することで、後に行われる排ガス中の二酸化炭素の回収プロセ スにおいて、二酸化炭素を効率よく回収することができる。

#### [0058]

脱水塔17において、排ガスは脱水塔17の下方側から導入される。脱水塔17に導入 された排ガス (5℃) は、脱水塔17内に満たされているDME (例えば、-90℃) に 、バブリング方式により流通される。そしてDMEと熱交換することにより排ガスは例え ばー78℃に冷却される。ここで−78℃では、排ガス中の水分や有害ガス成分(二酸化 窒素(融点:-9℃、沸点:<math>21℃)については凝縮もしくは固化させるが、二酸化炭素 (凝固点(昇華点):-78.5℃)については凝固しない。このため、水分、二酸化窒 素は凝縮または固化して排ガスから分離されるが、二酸化炭素は気体のまま排ガス中に残 留する。なお、脱水塔17の上方に浮上してくる二酸化炭素を含んだ排ガス (-80℃) はリバーシブル熱交換器23に導かれる。

#### [0059]

脱水塔17内のDMEは、DME冷却塔18から循環的に供給される。DMEはDME 冷却塔18で冷却される。DME冷却塔18には、冷凍/熱交換器44において冷却され た冷媒(液体窒素)が循環ポンプ19により循環されており、DMEは、前記冷媒との間 の熱交換により冷却される。

#### [0060]

脱水塔17において排ガスが流通されたDMEは、固液分離装置28へと導かれる。な お、この段階では、DME及び水分及び有害ガス成分の固化物は、シャーベット状態(ス ラリー)になっている。固液分離装置28では、DMEと上記固化物とが分離される。固 液分離装置28により分離された後のDMEは、これを再利用するために、DME分離塔 20に導かれる。なお、DME分離塔20へと導かれるDME中には、水分及び有害ガス 成分が幾分残留している。

### [0061]

脱水塔17からDME分離塔20に導かれたDMEは、ここで海水と間接的に熱交換さ れて5℃に昇温される。ここで5℃では、水分及び有害ガス成分については液体または固 体であるが、DME (凝固点:-141.5℃、沸点:-24.9℃) は気体である。こ のため、DMEは気体となってDME分離塔20の上方に浮上し、これによりDMEは他 の成分と分離される。DME分離塔20の上方に浮上してくるDMEは、DME分離塔2 0の上方から回収されてDME冷却塔18へと導かれた後、再び脱水塔17へと循環的に 導かれる。このようにしてDMEは循環的に再利用されることとなる。このように冷却媒 体としてのDMEが循環的に再利用されることで、本実施例の排ガス処理システムは、系 全体として冷却媒体が効率よく利用されて運用されることになる。一方、DME分離塔2 0内に残留した、液体または固体の水分及び有害ガス成分については排水処理装置50に 導かれる。

### [0062]

一方、脱水塔17からリバーシブル熱交換器23に導かれた排ガス(−79℃)は、こ こで冷却された後、二酸化炭素分離装置30に導かれる。二酸化炭素分離装置30は、排 ガス中に含まれている二酸化炭素を分離するとともに分離した二酸化炭素を液化して排出 する。二酸化炭素分離装置30の詳細な構成及び機能については上述したものと同様であ る。

# [0063]

液化されて排出された二酸化炭素は、液化炭酸貯槽27に送られて貯留される。一方、 二酸化炭素分離装置30において二酸化炭素が分離された後の排ガス(-135℃)は、 リバーシブル熱交換器23に導入されて冷媒として用いられた後、熱交換器11に導かれ る。排ガスは熱交換器11において再び冷媒として利用された後、煙突51から系外に大 気放出される。ここでこの大気放出は、系内での排ガスの蓄積を緩和するためにその一部 を系外に逃がすものである。従って放出される排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度は非 常に低い。

#### [0064]

ところで、上述した冷凍/熱交換器44では、LNGの気化熱を利用して、熱交換器1 1に循環されるエチレングリコールや、DME冷却塔18、ドライアイスサブリメータ2 4などに循環される液体窒素等の冷媒を冷却している。例えば、LNGをガス燃料として 用いている発電所において、LNGは−150℃~−165℃の液体の状態で輸送されて LNGタンク60等に貯留される。ここでLNGをガス燃料として使用する際には、大気 や海水から気化熱を得て昇温させて気化するが、冷凍/熱交換器44は、この際の気化熱 を利用してエチレングリコールや液体窒素等の冷媒を冷却している。つまり排ガスもしく は冷却媒体は、LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱を利用して冷却されて いる。なお、LNGの気化熱を利用して排ガスに含まれる二酸化炭素を固化・分離する技 術については、例えば、特開平8-12314号公報等に記載されている。

# [0065]

以上に説明したように、本実施例の排ガス処理システムにあっては、LNG焚きボイラ 等から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに 含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去することができる。また排ガスに含まれる二 酸化炭素を効率よく回収することができる。

#### [0066]

なお、以上の説明では、排ガスからの除去対象となる有害ガス成分が、二酸化窒素であ 出証特2005-3034176

ページ: 11/E

る場合について説明したが、例えば、一酸化炭素、一酸化窒素等の他の窒素酸化物(NOx)、フッ化水素などのハロゲン化合物等、他の有害ガス成分についても、上記の冷却媒体を適切に選択することによって、本実施例と同様の仕組みを適用することができる。

# [0067]

以上の説明は本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明はその趣旨を逸脱することなく変更、改良され得ると共に本発明にはその等価物が含まれることは勿論である。

# 【図面の簡単な説明】

### [0068]

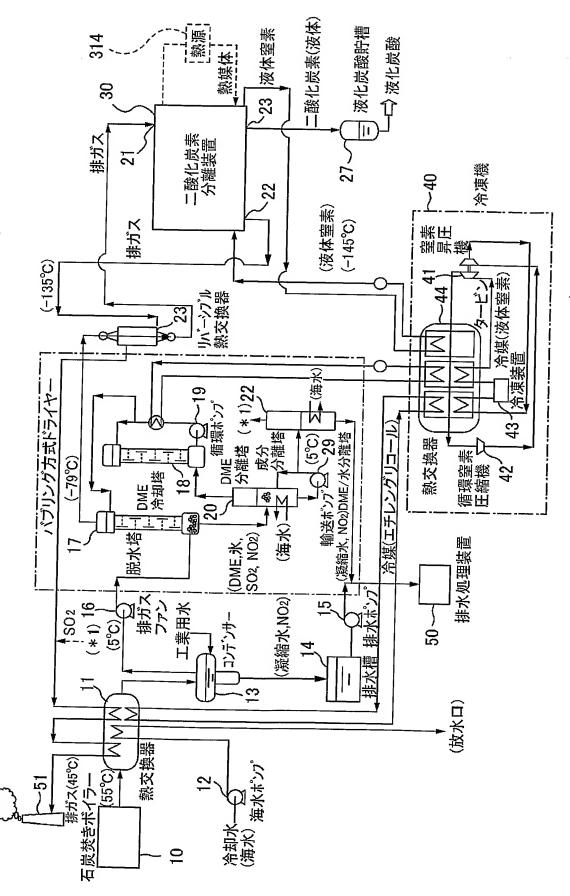
- 【図1】本発明の一実施形態として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示す図である。
- 【図2】本発明の一実施形態として説明する二酸化硫黄濃度が80ppmの模擬ガスをDME中に流通させた場合における模擬ガス中二酸化硫黄の濃度変化の測定結果を示す図である。
- 【図3】本発明の一実施形態として説明する二酸化炭素分離装置30の概略的な構成を示す図である。
- 【図4】本発明の一実施形態として説明する、二酸化炭素分離装置 30 を用いて行われる排ガス中に含まれる二酸化炭素を分離するプロセスを説明するプロセスフローを示す図である。
- 【図5】本発明の一実施形態として説明する二酸化炭素のT-P (温度-圧力) 線図を示す図である。
- 【図6】本発明の一実施形態として説明する本発明の一実施形態として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示す図である。

# 【符号の説明】

# [0069]

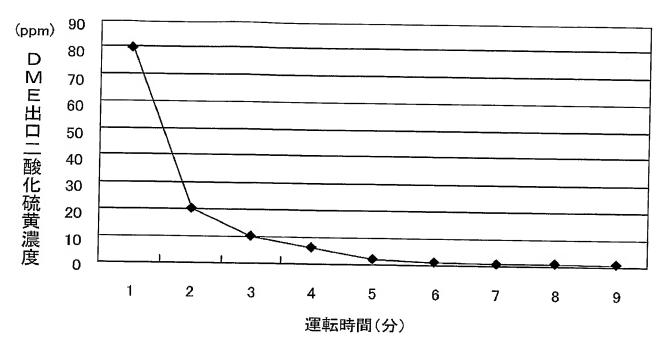
- 10 排ガス発生源
- 11 熱交換器
- 13 凝縮器 (コンデンサ)
- 14 排水槽
- 17 脱水塔
- 18 DME冷却塔
- 20 DME分離塔
- 22 成分分離塔
- 28 固液分離装置
- 23 リバーシブル熱交換器
- 27 液化炭酸貯槽
- 30 二酸化炭素分離装置
- 40 冷凍機
- 50 排水処理装置
- 5 1 煙突

【書類名】図面【図1】



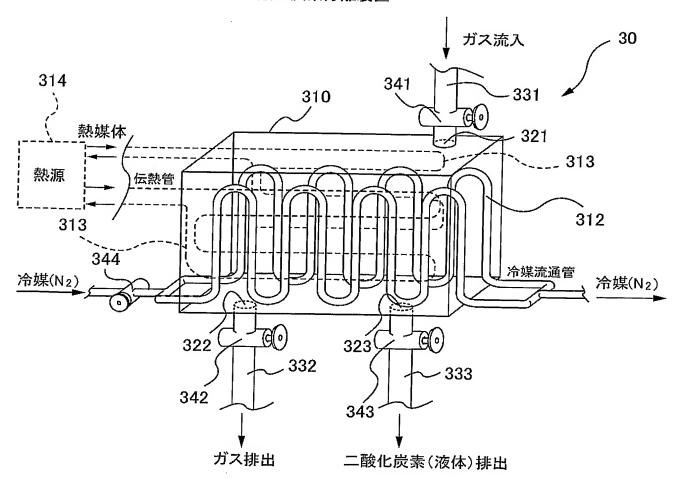


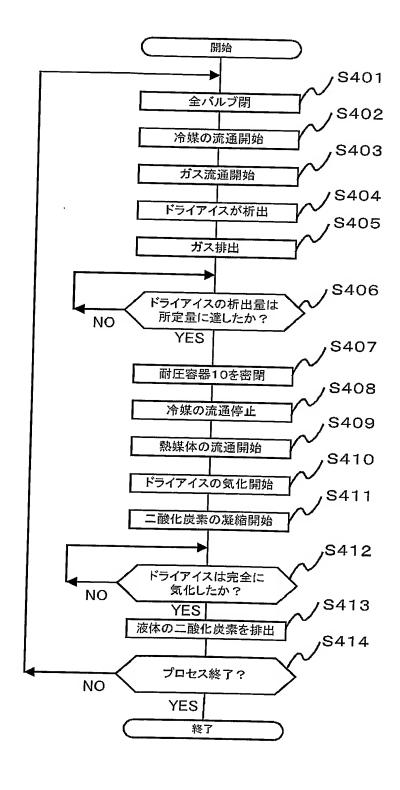
【図2】



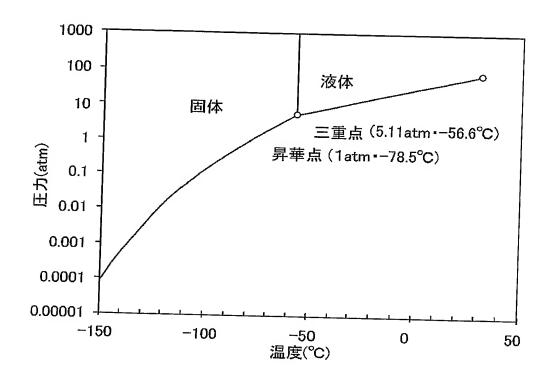
【図3】

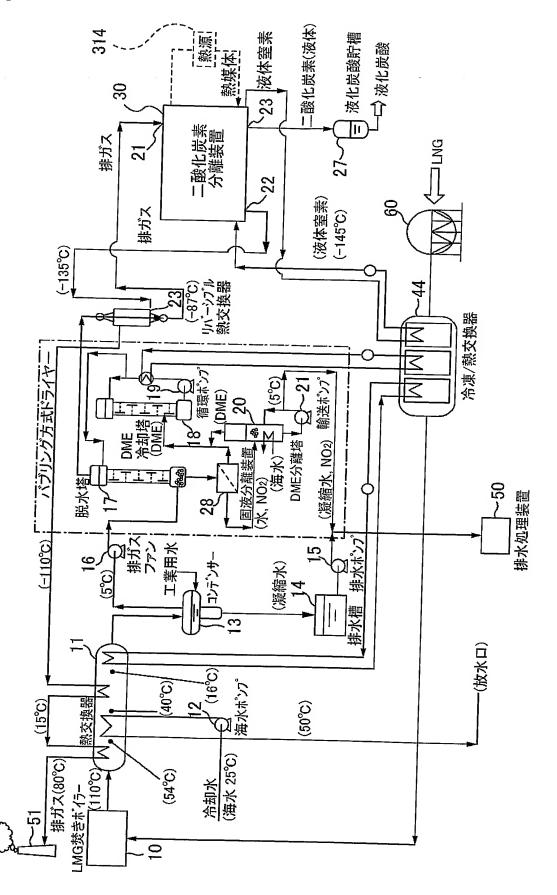
# 二酸化炭素分離装置





【図5】





ページ: 1/E

# 【書類名】要約書

【要約】

【課題】排ガスから有害ガス成分を効率よく除去し、かつ、二酸化炭素を効率よく回収することができる排ガスの処理方法を提供する。

【解決手段】排ガスを冷却媒体に流通させ、二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素及び二酸化硫黄を凝縮または固化させる温度に冷却することにより排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物等を凝縮または固化させて前記排ガスから分離し、前記分離後の排ガスを二酸化炭素分離装置30の耐圧容器310に流通させて二酸化炭素を冷却固化し、耐圧容器310を密閉し、固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、二酸化炭素が気化することによる耐圧容器310内部の圧力上昇により二酸化炭素を液化し、液化した二酸化炭素を耐圧容器310の外に排出するようにする。

【選択図】図1

特願2004-091853

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000211307]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月27日 新規登録

広島県広島市中区小町4番33号

中国電力株式会社

特願2004-091853

出願人履歴情報

識別番号

[000006208]

1. 変更年月日

2003年 5月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所 氏 名 東京都港区港南二丁目16番5号

三菱重工業株式会社